

REC'D 10 FEB 2004

WIPO

PCT



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

출원 번호 : 10-2003-0064296
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 09월 17일
Date of Application SEP 17, 2003

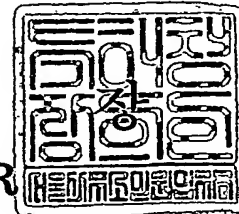
출원인 : 한국과학기술연구원
Applicant(s) KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY



2003 년 09 월 29 일

특 허 청

COMMISSIONER



Best Available Copy

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.09.17
【발명의 명칭】	역수성가스 반응을 이용한 디메틸에테르의 제조방법
【발명의 영문명칭】	PROCESS FOR THE PREPARATION OF DIMETHYL ETHER USING REVERSE-WATER-GAS-SHIFT REACTION
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술연구원
【출원인코드】	3-1998-007751-8
【대리인】	
【성명】	오규환
【대리인코드】	9-1998-000435-1
【포괄위임등록번호】	1999-044009-1
【대리인】	
【성명】	장성구
【대리인코드】	9-1998-000514-8
【포괄위임등록번호】	1999-044007-7
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정광덕
【성명의 영문표기】	JUNG,Kwang-Deog
【주민등록번호】	610129-1005511
【우편번호】	137-030
【주소】	서울특별시 서초구 잠원동 잠원페밀리 아파트 2동 1505호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	주오심
【성명의 영문표기】	J00,Oh-Shim
【주민등록번호】	610402-2649016
【우편번호】	139-861
【주소】	서울특별시 노원구 중계본동 363 대림백산아파트 101-1402
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

오준우

【성명의 영문표기】

OH, Jun-Woo

【주민등록번호】

610512-1023327

【우편번호】

132-034

【주소】

서울특별시 도봉구 쌍문4동 한양아파트 702-109

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

오규환 (인) 대리인

장성구 (인)

【수수료】

【기본출원료】

20 면 29,000 원

【가산출원료】

0 면 0 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

8 항 365,000 원

【합계】

394,000 원

【감면사유】

정부출연연구기관

【감면후 수수료】

197,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 역수성가스 반응을 이용한 디메틸에테르(dimethyl ether, DME)의 제조방법에 관한 것으로서, 합성가스(H_2/CO)로부터 DME를 제조하는 방법에 있어서, DME 합성 반응공정에서 생성되거나 새로 도입되는 이산화탄소(CO_2)를 반응계에서 순환되는 잉여수소로 역수성가스 반응시켜 일산화탄소(CO)로 전환시킨 후 이를 DME 합성 반응기로 재순환시키는 본 발명의 방법에 의하면, 기존의 DME 제조공정에 비해 수율을 획기적으로 증가시킬 수 있고, 배출되는 이산화탄소의 양을 대폭 저감시킬 수 있다.

【대표도】

도 1

【명세서】**【발명의 명칭】**

역수성가스 반응을 이용한 디메틸에테르의 제조방법{PROCESS FOR THE PREPARATION OF DIMETHYL ETHER USING REVERSE-WATER-GAS-SHIFT REACTION}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른, 역수성가스 반응을 이용한 DME 제조공정의 한 예를 개략적으로 나타낸 도면이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <2> 본 발명은 역수성가스(reverse-water-gas-shift: RWGS) 반응을 이용한 디메틸에테르의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 DME 합성공정 중에 생성되는 이산화탄소를, 별도의 분리공정을 거치지 않고 역수성가스 반응을 이용하여 일산화탄소로 전환시킨 후 DME 합성 반응기로 재순환시키면서 DME를 제조하는, 신개념의 직접 DME 합성공정에 관한 것이다.
- <3> 디메틸에테르는 그 물리적, 화학적 특성이 LPG와 유사하거나 오히려 여러 면에서 우수하여 청정 연료로서 효용 가치가 크고, 메탄올로부터 각종 탄화수소를 제조하는 MTG(methanol to gasoline) 공정의 중간 물질로서 그 이용 가능성이 높아 최근 주목받고 있는 산소 함유 화합물이다.

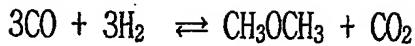
- <4> 산업적으로 디메틸에테르를 제조하는 대표적인 공정으로는 하나의 반응기에서 메탄을 합성 촉매와 탈수반응 산 촉매를 혼합한 혼성 촉매를 사용하여 합성가스로부터 직접 디메틸에테르를 합성하는 직접합성법이 사용되고 있는데(K. Fujimoto et. al., Chemistry letters, pp 2051-2054), 이 방법은 평형 전환율(equilibrium conversion)이 높게 유지될 수 있어 2단계에 의한 DME 합성 공정에 비해 유리하다. 따라서, 사용되는 촉매의 성능을 개선하여 DME 제조공정에 이용하려는 연구가 많이 행해져왔다.
- <5> 예를 들면, 미국 특허 제 4,098,809 호에서는 메탄을 합성 촉매로 구리/아연/크롬 (Cu/Zn/Cr)을 사용하고 산 촉매로 알루미나를 사용하여 합성가스로부터 DME를 제조하였다. 또한, 미국 특허 제 4,375,424 호에서는 10% 이하의 Cu 및 Zn 산화물을 감마 알루미나에 담지시킨 촉매를, 미국 특허 제 4,417,000 호에서는 산 촉매로 실리카 알루미나에 텅스텐 산화물을 담지시킨 촉매를, 미국 특허 제 4,590,176 호에서는 구리/알루미나/크로마이트 촉매를 각각 사용하여 합성가스로부터 DME를 제조하는 방법이 개시되어 있다.
- <6> 합성가스로부터 1단계로 디메틸에테르를 합성하는 직접 합성법에서는 혼성 촉매상에서 하기 반응식 1 내지 3에 각각 나타낸 바와 같은 메탄을 합성 반응, 탈수반응 및 수성가스 반응의 3가지 반응이 동시에 진행되어 결과적으로는 하기 반응식 4에 나타낸 바와 같이 진행된다.
- <7> 【반응식 1】

$$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$$
- <8> 【반응식 2】

$$2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
- <9> 【반응식 3】

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$$

<10> 【반응식 4】



<11> 상기 반응식에서, 반응식 2의 탈수반응 과정에서 생긴 물은 반응식 3의 수성가스 반응을 통해 제거됨으로써 촉매의 특성이 개선되고 일산화탄소의 디메틸에테르로의 전환율이 증가하게 된다.

<12> 그러나, 반응식 3에서 알 수 있는 바와 같이 대부분의 물은 수성가스 반응에 의해 이산화탄소로 전환됨에 따라 결국 반응식 4에 나타난 바와 같이 DME 1몰 생성시 이산화탄소 1몰이라는 대량의 이산화탄소를 배출하게 되고, DME 합성수율 또한 저하된다. 따라서, DME 직접합성법은 메탄올합성법에 비해 디메틸에테르로의 전환율은 2배이상 높으나 이산화탄소에 대한 선택도가 높아 공정전체로 볼때 DME 제조 수율이 낮고, 합성되는 DME 1톤당 지구온난화의 주범인 이산화탄소가 대기중으로 약 0.44 톤으로 대량 배출된다는 단점이 있다.

<13> 또한, DME 합성 반응시 반응가스 중의 수소와 일산화탄소가 1:1로 반응하므로 반응가스의 일산화탄소에 대한 수소의 비가 1 이하로 유지되어야 하나 기존의 메탄개질반응은 통상 일산화탄소에 대한 수소의 비가 1.5 이상으로서, DME 합성반응 후 이산화탄소를 제거한 후 미반응 합성가스의 재순환시 수소가 과잉인 상태를 유지하게 되므로 DME 생산성이 낮아진다는 문제가 있다.

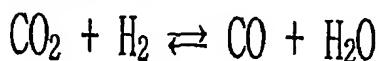
【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <14> 본 발명의 목적은 대기 중으로의 이산화탄소 배출량을 감소시키는 동시에 DME 합성 수율을 향상시킬 수 있는, DME 제조방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <15> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는, 산 촉매와 메탄올 합성 촉매의 존재하에 합성가스(syn gas)로부터 디메틸에테르(DME)를 제조하는 방법에 있어서, DME 합성 반응공정에서 생성되는 이산화탄소를 반응계에서 순환되는 잉여 수소로 역수성가스 반응용 촉매 존재하에 반응시켜 일산화탄소로 전환시킨 후 이를 DME 합성 반응공정으로 재순환시키는 것을 특징으로 하는, 디메틸에테르의 제조방법을 제공한다.
- <16> 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- <17> 본 발명의 특징은, 기존의 1단계 DME 합성 공정에서 이산화탄소가 과량 배출되고 이러한 이산화탄소로 인해 DME 제조 수율이 낮아진다는 문제점을 해결하기 위하여, 반응 중 생성되는 CO₂를 역수성가스 반응용 촉매를 함유하는 역수성가스 반응기로 도입하여 반응계에서 재순환되는 과잉의 수소와 하기 반응식 5에 나타낸 바와 같이 역수성가스 반응시켜 일산화탄소로 전환시킨 후 이를 DME 합성 반응기로 재순환시키면서 DME를 제조함으로써 DME 제조수율을 높이고 이산화탄소의 배출량을 감소시키는 것이다.

<18> 【반응식 5】



- <19> 본 발명에 있어서, 상기 역수성가스 반응은 400 내지 1200 °C, 바람직하게는 500 내지 1000 °C 범위의 온도 및 1 내지 100 기압, 바람직하게는 1 내지 20 기압 범위의 압력하에서 수행한다. 이는 상기 온도 및 압력이 상기 범위를 벗어나면 촉매의 비활성화가 심해지고 그 외에 재료선정, 탄소침적 등의 문제가 발생하기 때문이다.
- <20> 본 발명에 사용되는 역수성가스 반응용 촉매로는 역수성가스 반응의 강한 환원 분위기 및 600 °C 이상의 고온에서도 안정적으로 작동하고 이산화탄소를 일산화탄소로 전환시키는 반응 활성이 높은 촉매를 촉매량 사용하며, 그 구체적인 예는 다음과 같다:
- <21> 1) Cr_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , MnO 및 SiO_2 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 산화물에 ZnO 를 담지시키거나 공침시킨 것으로서, 스피넬상의 조합으로 구성될 수도 있다. 상기 ZnO 의 함량은 전체 촉매에 대하여 10 내지 90 중량%가 되도록 하고, 역수성가스 반응 활성을 증진시키기 위하여 상기 촉매에 Cu 또는 Mn 을 전체 촉매에 대하여 0.01 내지 60 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 10 중량%를 추가로 함유시킬 수 있다.
- <22> 2) Cr_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO 및 SiO_2 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 산화물에 MnO_x (여기서, x 는 1.0 내지 2.0 범위의 수이다)를 담지시키거나 공침시킨 것으로서, 스피넬상의 조합으로 구성될 수도 있다. 상기 MnO_x 의 함량은 전체 촉매에 대하여 1 내지 100 중량%, 바람직하게는 1 내지 40 중량%가 되도록 한다.
- <23> 3) Cr_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MnO 및 SiO_2 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 산화물에 알칼리 토금속 산화물, 예를 들면 CaO , BaO 또는 MgO 를 담지시키거나 공침시킨 것으로서, 스피넬상의 조합으로 구성될 수도 있다. 상기 알칼리 토금속 산화물 함량은 전체 촉매에 대하여 1 내지 100 중량%, 바람직하게는 1 내지 40 중량%가 되도록 한다. 특히, BaO , MgO 및 Al_2O_3 를 주성분으로 하는 헥사알루미늄네이트가 바람직하다.

- 24> 4) Cr_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO 및 SiO_2 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 산화물에 NiO 를 담지시키거나 공침시킨 것으로서, 스피넬상의 조합으로 구성될 수도 있다. 상기 NiO 의 함량은 전체 촉매에 대하여 1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%가 되도록 한다.
- 25> 역수성가스 반응 촉매 중의 주촉매 [ZnO , MnO_x (여기서, x 는 1.0 내지 2.0 범위의 수이다), 알칼리 토금속 산화물 또는 NiO] 함량이 상기 범위 미만이면 촉매의 활성이 지나치게 낮아지는 문제가 있고, 상기 범위를 초과하면 탄소가 과량 침적되는 문제가 있다.
- 26> 본 발명에 있어서, 합성가스로부터 디메틸에테르를 합성하기 위한 DME 합성 반응기로는 고정층 반응기 또는 슬러리 반응기를 사용할 수 있다.
- 27> 또한, 본 발명에서 합성가스로부터 디메틸에테르를 합성하기 위해 사용되는 혼성 촉매 중 메탄올 합성 촉매는 상업적으로 구입가능한 촉매일 수 있으며, 바람직하게는 구리계열의 3-4 성분계 촉매, 예를 들면 $\text{Cu/ZnO/Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 사용할 수 있고, 산 촉매로는 알루미늄, 감마 알루미늄, 제올라이트 등과 같은 고체산을 물리적으로 혼합한 촉매를 사용할 수 있으며, 산 촉매는 전체 혼성 촉매 양을 기준으로 0.01 내지 80 중량%, 바람직하게는 0.02 내지 60 중량%의 양으로 사용한다.
- 28> 상기 DME 합성 반응기에서 수행되는 DME 제조 반응은, 상기 산 촉매와 메탄올 합성 촉매가 혼합된 혼성 촉매를 촉매량 함유하는 DME 합성 반응기로 합성가스를 500 내지 50,000 mL/g_{cat}.hr로 도입하면서 200 내지 400 °C 범위의 온도 및 1 내지 200 기압, 바람직하게는 20 내지 100 기압 범위의 압력 하에서 수행한다.
- 29> 본 발명에 따른 DME 제조공정의 한 예를 도 1에 나타내었다. 구체적으로는, 공급가스 스트림 (1)로부터 메탄개질 반응에 의해 생성되는 혼합가스 스트림 (H_2 및 H_2O 풍부) (2)을,

DME 합성 반응시스템 내부에서 발생한 CO₂의 역수성가스(RWGS) 반응에 의해 생성되는 CO 및 H₂ 풍부 가스 스트림 (15)를 가스 혼합기-I에서 혼합하고, 혼합가스 스트림 (3) 중 H₂O 스트림 (5)를 분리해 낸 후, 나머지 가스 스트림 (4)를 가스 분리기(PSA 장치)를 사용하여 H₂ 풍부 가스 스트림 (6), CO₂ 풍부 가스 스트림 (7) 및 CO 및 H₂ 혼합 상태인 합성가스 스트림 (8)로 분리한다. 이 중 합성가스 스트림 (8)은 DME 합성 반응으로부터 나온 수소 및 CO₂ 풍부 가스 스트림 (10)과 적절히 혼합하여 H₂/CO 비가 약 0.1 내지 1.5로 유지하면서 DME 합성 반응기로 도입하여 혼성 촉매 존재하에 DME 합성반응을 수행한다. 한편, 상기 H₂ 풍부 가스 스트림 (6) 및 CO₂ 풍부 가스 스트림 (7)은 DME 합성 반응 후 분리된 CO₂ 풍부 가스 스트림 (13)과 가스 혼합기-II에서 적절히 혼합한 후 역수성가스 반응기(RWGS 반응기)로 보내어 역수성가스 반응을 거쳐 CO 및 H₂ 풍부 가스 스트림 (15)로 전환시킨 후 가스 혼합기-I로 다시 재순환시킨다. 한편, DME 합성 반응기로 도입된 합성가스(H₂/CO)로부터 반응에 의해 CO, H₂, CO₂, DME 및 CH₃OH 등이 포함된 가스 스트림 (9)을 생성하고, 이 중 기액(G-L) 분리기에서 분리된 H₂ 및 CO₂ 풍부 가스 스트림 (10)은 일부를 합성가스 스트림 (8)과 혼합하고, 나머지의 CO₂, DME 및 CH₃OH 풍부 스트림 (12)는 CO₂-DME 분리기로 도입하여 DME 및 CH₃OH 혼합 스트림 (16)은 분리 회수하고, CO₂ 풍부 가스 스트림 (13)은 상기 가스 혼합기-II로 재순환시킨다.

30> 상기와 같이, 본 발명에 따라 역수성가스 반응을 이용하여 DME 제조과정 중에 생성되는 이산화탄소를 일산화탄소로 전환시켜 DME 합성 반응기로 재순환시키면서 DME 합성반응을 수행하면, DME의 수율을 90% 이상 높게 유지할 수 있고, 대기 중으로의 이산화탄소 배출량을 획기적으로 저감시킬 수 있다.

31> 이하 본 발명을 하기 실시예를 통하여 보다 상세히 설명하나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.



32> 참조예 1

33> NiAl_2O_4 산화물 촉매를 공침법으로 제조하여 850 ℃에서 3시간 동안 소성한 후 0.5 g을 취하여 석영모(quartz wool)를 지지체로 하는 외경이 3/8"인 고정층 반응기에 충전하였으며, 반응압력은 상압으로 유지하였다. 이산화탄소와 수소가 1 : 3의 조성인 혼합가스를 24,000cm³/h.g_{cat}의 유량으로 반응기에 주입하여 500-900 ℃에서 역수성가스 반응을 실시하면서, 시간경과에 따른 CO₂ 전환율을 관찰하였다. 아르곤 전달가스를 사용한 기체분석기로 반응물과 생성물을 분석하고, 표준물질을 이용하여 정량한 다음 CO₂의 전환율, CO 선택도 및 CH₄ 선택도를 하기 수학적 식 1 내지 3에 따라 계산하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

34>
$$\text{CO}_2 \text{ 전환율} = (\text{주입된 CO}_2 \text{ 몰수} - \text{반응으로 소모된 CO}_2 \text{ 몰수}) \times 100 / \text{주입된 CO}_2 \text{ 몰수}$$

 【수학적 식 1】

35>
$$\text{CO 선택도} = \text{CO 생성량} \times 100 / \text{전환된 CO}_2 \text{ 양}$$

 【수학적 식 2】

36>
$$\text{CH}_4 \text{ 선택도} = \text{CH}_4 \text{ 생성량} \times 100 / \text{전환된 CO}_2 \text{ 양}$$

 【수학적 식 3】

37> 【표 1】

역수성가스 반응온도(℃)	500	550	600	650	700	750	800	850	900
CO ₂ 전환율	54.9	57.7	58.7	63.2	67.5	70.8	73.2	75.8	78.3
CO 선택도	11.3	16.9	32.4	49.1	62.8	69.2	72.6	75.8	78.3
CH ₄ 선택도	43.6	40.8	26.3	14.1	4.7	1.6	0.6	-	-

38> 참조예 2

39> 이산화탄소와 수소가 1 : 1의 조성인 혼합가스를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 참조예 1과 동일한 방법을 수행하여 CO₂의 전환율, CO 선택도 및 CH₄ 선택도를 수학적 식 1 내지 3에 따라 계산하고 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

40> 【표 2】

역수성가스 반응 온도(℃)	500	550	600	650	700	750	800	850	900
CO ₂ 전환율	28.2	30.9	35.9	40.5	44.1	46.7	49.4	51.0	52.9
CO 선택도	16.0	21.7	31.1	39.2	43.9	46.7	49.4	51.0	52.9
CH ₄ 선택도	12.2	9.2	4.8	1.3	0.2	-	-	-	-

41> 참조예 3

42> ZnAl₂O₄ 산화물 촉매를 공침법으로 제조하여 850 ℃에서 3시간 동안 소성한 후 전체 촉매의 중량을 기준으로 0.5 중량%의 Cu를 함침하여 450 ℃에서 3시간 동안 추가로 소성한 후 얻은 Cu-ZnAl₂O₄ 500 mg을 취하여 석영모를 지지체로 하는 외경이 3/8"인 고정층 반응기에 충전하였으며, 반응압력은 상압으로 유지하였다. 이산화탄소와 수소가 1 : 3의 조성인 혼합가스를 20,000cm³/h.g_{cat}의 유량으로 반응기에 주입하여 500-900 ℃에서 역수성가스 반응을 실시하면서, 시간경과에 따른 CO₂ 전환율을 관찰하였다. 아르곤 전달가스를 사용한 기체분석기로 반응

물과 생성물을 분석하고, 표준물질을 이용하여 정량한 다음 CO₂의 전환율을 수학적 식 1에 따라 계산하고 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

43> 【표 3】

역수성가스 반응 온도(℃)	500	550	600	650	700	750	800	850	900
CO ₂ 전환율	49.1	55.6	60.3	65.5	68.9	72.9	74.5	76.4	79.8

44> 참조예 4

45> 역수성가스 반응 온도를 600 ℃로 하고, 하기 표 4에 나타낸 바와 같이 반응시간을 변화시켜가면서 CO₂ 전환율을 측정한 것을 제외하고는, 참조예 3과 동일한 방법을 수행하여 CO₂의 전환율을 수학적 식 1에 따라 계산하고 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

46> 【표 4】

역수성가스 반응 시간 (hr)	1	24	48	72	96	120	144	168
CO ₂ 전환율	30.2	31.2	29.9	31.0	30.7	31.2	31.6	31.3

47> 참조예 5

48> ZnO/MnO₂ 산화물 촉매를 공침법으로 제조하여 850 ℃에서 3시간 동안 소성한 후 500 mg 을 취하여 석영모를 지지체로 하는 외경이 3/8"인 고정층 반응기에 충전하였으며, 반응압력은 상압으로 유지하였다. 이산화탄소와 수소가 1 : 3의 조성인 혼합가스를 20,000cm³/h.g_{cat}의 유량으로 반응기에 주입하여 500-900 ℃에서 역수성가스 반응을 실시하면서, 시간경과에 따른 CO₂ 전환율을 관찰하였다. 아르곤 전달가스를 사용한 기체분석기로 반응물과 생성물을 분석하고, 표준물질을 이용하여 정량한 다음 CO₂의 전환율을 수학적 식 1에 따라 계산하고 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

49> 【표 5】

역수성가스 반응 온도(℃)	500	550	600	650	700	750	800	850	900
CO ₂ 전환율	48.9	54.6	60.1	65.1	68.2	71.9	74.3	77.4	79.6

50> 참조예 6

51> ZnAl₂O₄ 산화물 촉매를 공침법으로 제조하여 850 ℃에서 3시간 동안 소성한 후 0.5 중량%의 Cu를 함침하여 450 ℃에서 3시간 동안 추가로 소성하여 얻은 Cu-ZnAl₂O₄ 500 mg을 취하여 석영모를 지지체로 하는 외경이 3/8"인 고정층 반응기에 충전하였으며, 반응압력은 1 내지 50 기압으로 변화시키고 이산화탄소와 수소가 1 : 3의 조성인 혼합가스를 15,000cm³/h.g_{cat}의 유량으로 반응기에 주입하여 600 ℃에서 역수성가스 반응을 실시하면서, 시간경과에 따른 CO₂ 전환율을 관찰하였다. 아르곤 전달가스를 사용한 기체분석기로 반응물과 생성물을 분석하고, 표

준물질을 이용하여 정량한 다음 CO₂의 전환율을 수학적 식 1에 따라 계산하고 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

52> 【표 6】

반응압력(atm)	1	10	20	30	40	50
CO ₂ 전환율	59.6	60.3	60.5	60.8	60.9	60.3

53> 실시예 1

54> 메탄 0.9 kmol/h, 이산화탄소 0.004 kmol/h, 에탄 0.06 kmol/h, 프로판 0.03 kmol/h, 부탄 0.005 kmol/h 및 펜탄 0.0002 kmol/h, 및 개질반응을 위한 산소 0.57 kmol/h (스트림 (1))를 CH₄ 개질기로 주입하여 도 1에 나타낸 바와 같은 DME 합성공정을 수행하였다.

55> 각 단위공정의 반응 온도 및 압력과 같은 반응조건 및 가스조성은 하기 표 7a 및 7b에 나타내었다. DME 합성 반응기에 공급되는 H₂/CO의 비는 1.2가 되도록 하고, RWGS 반응기에서 사용되는 역수성가스 반응용 촉매는 참조예 3에서 제조한 촉매를 사용하였다. 또한, DME 합성을 위한 혼성 촉매로는 ICI-54 촉매와 알루미나를 2:8의 중량비로 혼합한 것을 사용하여 도 1에 나타낸 바와 같은 DME 합성 공정을 수행하여 최종 스트림 (16)에서 92.6 몰% 농도의 디메틸 에테르를 92.4 %의 수율로 얻었다.

56>

【표 7a】

스트림	2	3	4	6	7	8	9
온도 (℃)	535	50	-	50	50	280	-10
압력 (kg/cm ³)	6.03	6.03	-	51.03	51.03	51.03	51.03
H ₂ (몰분율)	0.3398794	0.4570792	0.6815813	0.9982770	-	0.482914	0.2437937
CO (몰분율)	0.0813524	0.1153308	0.1719775	0.0017200	0.0127427	0.401153	0.1383429
CO ₂ (몰분율)	0.0770776	0.0867334	0.1293239	-	0.8624092	0.010484	0.3725413
CH ₄ (몰분율)	0.0000639	0.0000846	0.000126	-	-	0.001300	0.0020500
N ₂ (몰분율)	0.0001210	0.0000999	0.000149	-	0.0000552	0.001950	0.0035300
H ₂ O (몰분율)	0.5015053	0.3406696	0.0168385	-	0.1247664	0.000066	0.0137824
DME (몰분율)	-	-	0.0000036	-	0.0000264	0.007930	0.2103037
MeOH (몰분율)	-	-	-	-	-	0.000023	0.0156575
총흐름 (kmol/h)	7.161153	13.86761	9.299532	4.640273	1.255073	4.691872	2.5851780

【표 7b】

스트림	10	11	12	13	14	15	16
온도 (℃)	-10	-10	-12	-23	650	650	74
압력 (kg/cm ³)	51.03	51.03	21	19	7.03	7.03	19.33
H ₂ (몰분율)	0.434625	0.434625	0.007430	0.015024	0.7278002	0.582234	-
CO (몰분율)	0.238286	0.238286	0.014358	0.029032	0.0060500	0.151615	-
CO ₂ (몰분율)	0.288619	0.288619	0.476520	0.953906	0.2426112	0.097044	0.009430
CH ₄ (몰분율)	0.003200	0.003200	0.000619	0.001250	0.000107	0.000107	-
N ₂ (몰분율)	0.006070	0.006070	0.000388	0.000785	0.0000772	0.000077	-
H ₂ O (몰분율)	0.000242	0.000242	0.030564	-	0.0233512	0.168913	0.060470
DME (몰분율)	0.028876	0.028876	0.435162	-	0.0000050	0.000005	0.860939
MeOH (몰분율)	0.000084	0.000084	0.034959	-	-	-	0.069164
총흐름 (kmol/h)	1.430736	0.143076	1.1554422	0.570920	6.706009	6.706009	0.583503

58> 또한, 본 발명에 따라 역수성가스 반응을 이용하여 DME를 제조하는 경우 배출되는 이산화탄소의 양은 제조되는 DME 1톤당 약 0.07톤으로서, 기존의 DME 제조공정에서 약 0.44톤의 이산화탄소가 배출되는 것에 비해 현저히 저감됨을 알 수 있다.

【발명의 효과】

59> 본 발명에 따라, DME 합성반응에서 생성되는 이산화탄소를 역수성가스 반응을 이용하여 일산화탄소로 전환시킨 후 이를 DME 합성 반응기로 재순환시키면서 DME 제조반응을 수행하면,

반응 중 추가의 이산화탄소 분리공정이 필요 없고 90% 이상의 높은 수율로 DME를 얻을 수 있으며, 대기중으로의 이산화탄소 배출양도 획기적으로 감소시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따라 제조되는 디메틸에테르는 메탄올을 약 20 중량%까지, 물을 약 20 중량% 까지 함유하기 때문에 추가의 분리공정을 수행하지 않고도 경유연료로 바로 사용될 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

산 촉매와 메탄을 합성 촉매의 존재하에 합성가스(syn gas)로부터 디메틸에테르(DME)를 제조하는 방법에 있어서, DME 합성 반응공정에서 생성되는 이산화탄소를 반응계에서 순환되는 잉여 수소로 역수성가스 반응용 촉매 존재하에 반응시켜 일산화탄소로 전환시킨 후 이를 DME 합성 반응공정으로 재순환시키는 것을 특징으로 하는, 디메틸에테르의 제조방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

역수성가스 반응이, 역수성가스 반응용 촉매 존재하에 400 내지 1200 °C 범위의 온도 및 1 내지 100 기압 범위의 압력하에서 수행됨을 특징으로 하는 방법.

【청구항 3】

제 2 항에 있어서,

역수성가스 반응용 촉매가, Cr_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , MnO 및 SiO_2 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 산화물에 ZnO 이 담지되거나 공침된 것으로서, ZnO 이 전체 촉매에 대하여 10 내지 90 중량% 함유된 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서,

역수성가스 반응용 촉매가, Cu 또는 Mn 이 전체 촉매에 대하여 0.01 내지 60 중량% 추가로 함유된 것임을 특징으로 하는 방법.

【청구항 5】

제 2 항에 있어서,

역수성가스 반응용 촉매가, Cr_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO 및 SiO_2 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 산화물에 MnO_x (여기서, x 는 1.0 내지 2.0 범위의 수이다)이 담지되거나 공침된 것으로서, MnO_x 이 전체 촉매에 대하여 1 내지 100 중량% 함유된 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 6】

제 2 항에 있어서,

역수성가스 반응용 촉매가, Cr_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MnO 및 SiO_2 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 산화물에 CaO , BaO 및 MgO 중에서 선택된 알칼리 토금속 산화물이 담지되거나 공침된 것으로서, 알칼리 토금속 산화물이 전체 촉매에 대하여 1 내지 100 중량% 함유된 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서,

촉매가 BaO , MgO 및 Al_2O_3 를 주성분으로 하는 헥사알루미늄네이트인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 8】

제 2 항에 있어서,

역수성가스 반응용 촉매가, Cr_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO 및 SiO_2 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 산화물에 NiO 이 담지되거나 공침된 것으로서, NiO 이 전체 촉매에 대하여 1 내지 20 중량% 함유된 것을 특징으로 하는 방법.

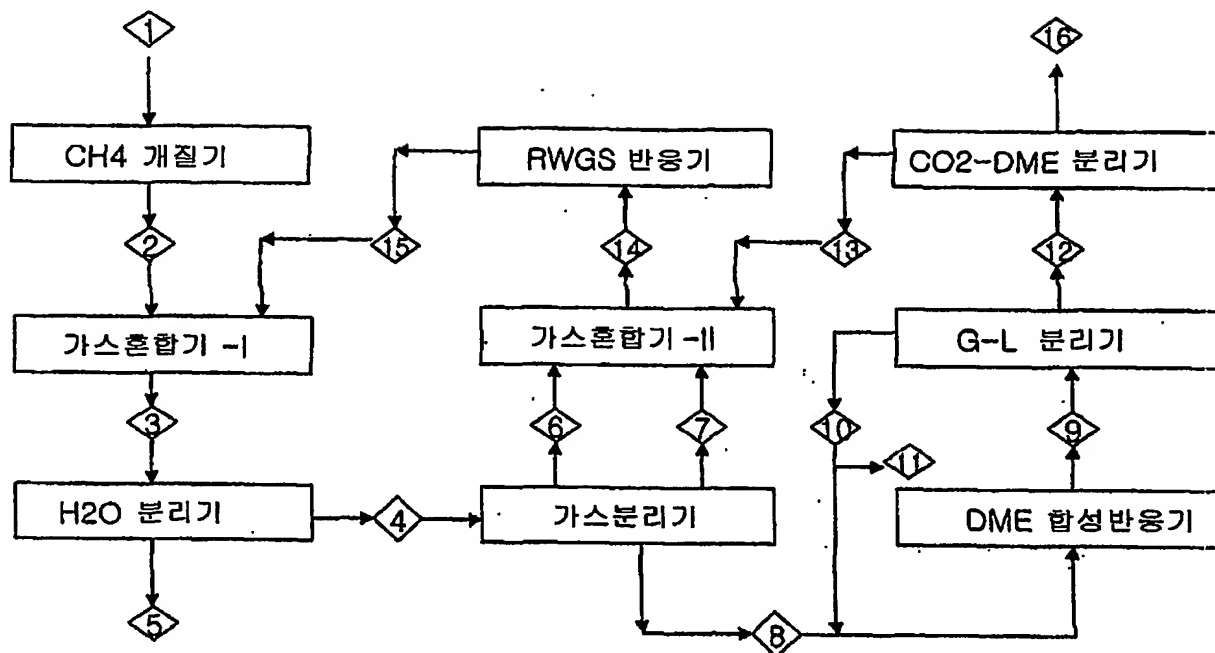


20030064296

출력 일자: 2003/10/4

【도면】

【도 1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.